

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

31. 3. 2004

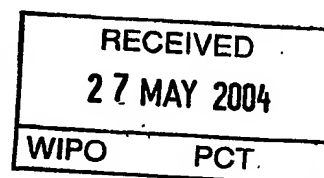
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 3 月 3 1 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 9 3 2 0 9
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 9 3 2 0 9]

出 願 人 永 田 清 一
Applicant(s):

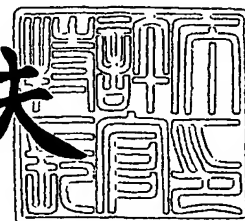


**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 5 月 1 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 SN01011

【提出日】 平成15年 3月31日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

 【住所又は居所】 京都府相楽郡精華町光台七丁目 6 番地 2

 【氏名】 永田 清一

【特許出願人】

 【識別番号】 302050787

 【住所又は居所】 京都府相楽郡精華町光台七丁目 6 番地 2

 【氏名又は名称】 永田 清一

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 189143

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 シリコン基板とその形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 結晶質シリコン基板の少なくとも一主面側にシリコン結晶の凹部が形成され、該凹部に埋め込まれた酸化シリコンを主成分とする緻密なガラス質領域を有し、該ガラス質領域のガラス転移温度(Tg)が純粋なシリカガラスのガラス転移温度より低いことを特徴とするシリコン基板。

【請求項 2】 該ガラス質領域の膨張係数(α)が純粋なシリカガラスの熱膨張係数より大なることを特徴とする請求項 1 記載のシリコン基板

【請求項 3】 該ガラス質領域の膨張係数(α)がシリコン結晶の膨張係数の 2 倍以下であることを特徴とする請求項 1・2 記載のシリコン基板

【請求項 4】 該ガラス質領域が長周期型周期律表の 1a 族(Li, Na, K, Rb, Ce)、2a 族(Be, Mg, Ca, Sr, Ba)、3b 族(B, Al)、5b 族(P)、7b 族(F, Cl)の群の元素の内少なくとも一種または複数種の元素を含有することを特徴とする請求項 1・2・3 に記載のシリコン基板

【請求項 5】 該シリコン結晶の凹部は、該一主面の 1 方向に長く、他方向には相対的に短く形成されており、該他方向を含み該一主面に垂直な断面において、該ガラス質領域が $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ 以上の断面積を有することを特徴とする請求項 1・2・3・4 に記載のシリコン基板

【請求項 6】 結晶質シリコン基板の少なくとも一主面の表面にマスク層を形成する工程、該マスク層の一部を除去する工程、該結晶質シリコン基板を弗酸を含有する雰囲気中で該マスク層を介して多孔質シリコンの領域を選択的に形成する工程、該多孔質シリコン領域内部のシリコン細柱を部分的にまたは全部を酸化しシリカを含有する多孔質の領域に変換する工程、前記シリカを含有する多孔質領域に不純物元素をドーピングする工程、該シリカを含有する多孔質領域を酸化・緻密化する工程を有することを特徴とするシリコン基板の形成方法

【請求項 7】 マスク層が非晶質窒化シリコン、非晶質炭化珪素、非晶質炭素、n 型シリコンの群の内少なくとも一種であることを特徴とする請求項 6 に記載のシリコン基板の形成方法

【請求項 8】 該不純物元素が長周期型周期律表の 1a 族(Li, Na, K, Rb, Ce)、2a 族(Be, Mg, Ca, Sr, Ba)、3b 族(B, Al)、5b 族(P)、7b 族(F, Cl)の群の元素の内少なくとも一種または複数種の元素であることを特徴とする請求項 6 に記載のシリコン基板の形成方法

【請求項 9】 不純物としてドーピングされる元素が該元素と酸根との塩としての状態で前記シリカを含有する多孔質領域に導入されることを特徴とする請求項 6・7・8 に記載のシリコン基板の形成方法

【請求項 10】 塩の酸根がハロゲン元素、硝酸根、硫酸根、燐酸根、炭酸根、蓚酸根の群の 1 種であることを特徴とする請求項 9 に記載のシリコン基板の形成方法

【請求項 11】 塩が液体に溶解された状態でシリカを含有する多孔質領域に導入されることを特徴とする請求項 10 に記載のシリコン基板の形成方法

【請求項 12】 不純物としてドーピングされる元素が該元素の金属有機化合物としての化合物状態でシリカを含有する多孔質領域に導入されることを特徴とする請求項 6・8 に記載のシリコン基板の形成方法

【請求項 13】 該シリカを含有する多孔質領域を酸化・緻密化後、所定のプログラムにより降温する工程を有することを特徴とする請求項 6・8・9・10・11・12 に記載のシリコン基板の製造方法

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はシリコン基板とその形成方法に関し、更に詳しくはシリコン基板の少なくとも一主面上にシリコン結晶の凹部が形成され、該凹部をガラス質物質で充填したシリコン基板、及び該シリコン基板上にマスク層を形成し、このマスク層の一部を除去したシリコン基板を、弗酸溶液中で陽極酸化するか、またはフッ素を含有する気相中で、該マスク層の除去部を中心に選択的に多孔質シリコン(PS)領域を形成し、このPS領域内部のシリコン細柱の一部又は総てを酸化することによりシリカを含有する多孔質領域を形成し、このシリカを含有する多孔質領域に不純物元素をドーピングし、更に熱処理を行うことにより酸化シリコンを主成分とし前

記不純物元素の酸化物を含有する緻密なガラス質で前記PSが存在した領域を充填したシリコン基板の形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

細孔径を変えた複数の多孔質シリコン(PS)の領域を形成し、大きい細孔径を有するPS部分に選択的に不純物をドーピングし、これを酸化して酸化シリコンとし、光導波路等を形成する技術として、本発明者らによる先行技術、特開平10-133047、特開平11-14848、特開平11-242125、特開2000-47045等が開示されている。しかし、これらの発明には不純物ドーピングによるシリカガラスのガラス転移点温度の低下効果やガラスの膨張係数の増大効果等には何ら触れていない。

【0003】

ガラスの専門書によると、ガラス構成物質は、網目形成酸化物(Network Formers: NWF)と、網目修飾酸化物(Network Modifiers: NWM)に大別されると記されている。NWFはSiO₂, GeO₂, P₂O₅, B₂O₃等の酸化物であり、NWMはLi₂O, Na₂O, K₂O, Rb₂O, Cs₂O等の1a族のアルカリ金属酸化物、およびMgO, CaO, SrO, BaO等の2a族のアルカリ土類酸化物等である。SiO₂を主成分とするシリカガラスに比較的少量のNWMを添加するとシリカガラスの性質が大きく変化することが示されている。特に、ガラス転移温度(T_g)が低下し、熱膨張係数(α)が増加することが知られている。また、SiO₂を主成分とするシリカガラスにNWFであるGeO₂, P₂O₅, B₂O₃を添加すると同様にT_gを低下させ、熱膨張係数 α が増加することも知られている。但し、SiO₂に対する添加モル数比での比較では、NWMの効果はNWFに比べ格段に大きい。

【0004】

酸化シリコンを主成分とするシリカ系光ファイバーの最小伝送損失波長域である1.5 μ m帯での伝送損失の約75%がシリカガラスの高いガラス転移温度(T_g)で凍結された密度揺らぎに起因するものであり、この密度揺らぎを減少させるためT_gを低下させ伝送損失を低減する目的で、シリカガラスにアルカリ金属をドーピングする詳細な検討がM. E. Linesによる論文(1)J. Non-Crystalline Solids, Vol.171, pp209-218 (1994)に記載されている。また、アルカリ金属とフッ素を共添加

した場合の同様の検討が同著者により(2)同誌Vol.171, pp219-227 (1994)に報告されている。これらの論文では不純物添加によるTg低下、およびTgを下げることに因る光ファイバーの最小伝送損失を低減させる効果は詳しく説明されている。しかし、不純物添加によるシリカガラスの膨張係数の変化とその影響については記載されていない。また、シリカガラスにアルカリ金属酸化物またはアルカリ土類酸化物を少量添加することによりTgを大きく下げる効果は強調されているが、同時に、これらの不純物を数%程度以下の少量添加した先例のないことも指摘されている。

【0005】

他方、コア部を純シリカガラスで構成し、クラッド部の屈折率を下げたシリカ系光ファイバーを作成するため、クラッドとなるべき多孔質シリカにフッ素を添加する効果を論じた論文も多数ある。代表的なものとして、塙等による(3)電子通信学会論文誌Vol.J68-C, pp597-604 (1985)、(4)同誌Vol.J71-C, pp212-220 (1988)、(5)M.Kyoto等によるJ. Mater.Sci, Vol.28, pp2738-2744(1993)等がある。これらの論文ではフッ素添加によるシリカガラスの屈折率減少効果、粘度減少効果は詳述されているが、フッ素添加の膨張係数 α との関連等は述べられていない。

【0006】

例えばP.K.Bachmann他による光ファイバー用のシリカガラスの性質についての論文 J. Materials Sci., Vol.23, pp2584-2588 (1988) によると、フッ素をドーピングしたシリカガラスの膨張係数 α は、室温よりある温度まではむしろ純粋なシリカガラスより小さな値を示し、前記ある温度以上では急激に α が大きくなることを報じている。また、GeO₂とフッ素を共ドーピングした場合には α が増加すると報じている。

【0007】

超LSIのパシベーション膜として硼燐珪酸ガラス薄膜を用いるため、K.Kobayashiは、Glass Technology, No1.29, No.6, pp253-257 (1988)においてその性質詳しく論じている。ここでは、多成分系ガラスは通常低温で溶解し、大きな熱膨張係数を持つこと。従って、ガラスとシリコン間の膨張係数を一致させ易く、超LSI

作成工程で低歪みまたは歪みフリー化の可能性を指摘している。また、前記硼燐珪酸ガラスに更にフッ素をドーピングすると溶解温度がより低下することも報じている。しかし、この論文の論点は、超LSIのパシベーション薄膜としての性質に関するものである。本発明の主題である、薄膜の概念としては非常に分厚くかさばったガラスの領域をシリコン結晶の凹部形成するような課題に関するものではない。

【0 0 0 8】

また、田中等はYogyo-Kyokai-Shi Vol.94, No.6, pp564-570(1986)に以下のような研究結果を報告している。先ず、多成分の硼珪酸ガラスを熱処理により分相させた後、硼酸成分を硫酸処理により選択除去することによりシリカを主成分とする多孔質ガラス化する。次に、この多孔質ガラスに水溶液を用いて硝酸ナトリウム(NaNO_3)を含浸させて焼成することにより、無孔質ガラスを作成しその性質を論じている。低濃度の Na_2O 不純物が多孔質ガラスを緻密化する熱収縮温度、更に緻密化後のガラスのガラス転移温度(T_g)を大きく低下させ得る効果を有することを論じている。この論文の観点は、ガラス自体の特性に関するものであり、本発明のようなガラスとシリコンの複合系に関することは何ら述べられていない。

【0 0 0 9】

【特許文献1】特開平10-133047号公報

【特許文献2】特開平11-14848号公報

【特許文献3】特開平11-242125号公報

【特許文献4】特開2000-47045号公報

【非特許文献1】M. E. Lines, J. Non-Crystalline Solids, Vol.171, pp209-218(1994)

【非特許文献2】M. E. Lines, J. Non-Crystalline Solids, Vol.171, pp219-227(1994)

【非特許文献3】塙等、電子通信学会論文誌Vol.J68-C, pp597-604 (1985)

【非特許文献4】塙等、電子通信学会論文誌Vol.J71-C, pp212-220 (1988)

【非特許文献5】M. Kyoto等、J. Mater. Sci, Vol.28, pp2738-2744 (1993)

【非特許文献6】P. K. Bachmann等、J. Materials Sci., Vol.23, pp2584-2588

(1988)

【非特許文献 7】 K. Kobayashi、Glass Technology, No1.29, No.6, pp253-257 (1988)

【非特許文献 8】 田中等、Yogyo-Kyokai-Shi Vol.94, No.6, pp564-570(1986)

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

前記ガラスに関する文献は、単体のガラスまたは複合したガラスの場合でもガラス間の特性を論じたものである。本発明のようにシリコン基板の凹部に通常の使用状態では数十 μm x 数十 μm の大きな断面積を有するガラスを埋め込んだ新規な複合構造に関する課題を論じたものではない。

【0011】

上記のような構造の場合、シリコンに対しガラスと言う相互に熱特性の大きく異なる異種物質が接合した複合系の新規課題として取り扱わなければならない。即ち、多孔質ガラスを熱収縮・緻密化させる比較的高い温度からシリコン基板を使用する常温までの温度差と、シリコンとガラスの膨張係数の相違に基づく体積変動の差に起因する各種課題を解決する必要がある。

【0012】

ガラスはガラス転移温度(以下 T_g と記す。通常ガラスの粘度 η が 10^{13} ポアズ(P)に達する温度で定義されている)以上では流動する粘性を有し容易に変形する。しかし、 T_g 以下の温度では実質上流動性を失い変形しなくなる。シリコン基板上に酸化シリコンよりなるシリカガラスを一樣に厚く(数 μm 以上)形成し、これをガラス転移点(T_g)温度以上の温度で処理し熱平衡状態とした後、常温まで降温するとシリコン基板は大きく湾曲する。シリコンを酸化して形成されるシリカガラスの T_g は 1177°C と高く、且つ T_g 以下の温度での線膨張係数が $5\sim 6\times 10^{-7}$ 程度と非常に小さい値を持つ。他方、シリコン結晶は前記 T_g より室温までの温度範囲では約 40×10^{-7} 程度の線膨張係数を示す。両者の膨張係数差は約1桁あり、更に T_g と室温までの温度幅は 1150°C 程度にも達するため、膨張係数係数差と温度幅との累積体積変化の差が非常に大きくなるためである。実際には前記 T_g から室温まで温度を下げるため、前記体積変化は体積収縮の差として現れる。シリコンの体積収

縮はシリカガラスに比べ大きいため、この体積収縮の差はシリカガラスには大きな圧縮応力をシリコンには引張応力を作用させる。その結果、両者の間に大きな歪みをもたらす。この大きな歪みは厚いシリカガラスをシリコン基板上に形成した多くのデバイスに好ましくない影響を及ぼす。

【0013】

特に、前記シリカガラス領域を光導波路等に応用する目的で作成する場合には、数十 μm x 数十 μm (最小でも 5 μm x 5 μm 程度以上) の大きな断面積をもつ領域が必要となる。薄膜の概念としては非常に分厚くかさばったこのようなシリカガラスの領域をシリコン基板の凹部に埋込状態で形成した本発明の場合、前記累積体積変化の差に起因し、シリカガラスとシリコン基板間には強い応力が局所的に作用し、シリカガラスとシリコンの界面近傍でシリコン基板が隆起することがある。この局所的に作用する応力は前記構造を有するデバイスの安定性の観点から望ましいものではない。また、この埋込シリカガラスを例えば光導波路として用いた場合、シリカガラスに作用する応力は導波路中を伝搬する光の偏波保存性等の光学特性を劣化させる要因ともなる。

【0014】

【課題を解決するための手段】

本発明は多孔質シリコンを酸化して形成されるシリカガラスに不純物を含有させ、第1にガラス転移温度(T_g)をシリカガラスのそれより低下させること、第2に、その不純物を含有することによりガラスの膨張係数(α_{glass})を増大させ、シリコン結晶とガラスとの膨張係数差($\Delta\alpha = \alpha_{\text{Si}} - \alpha_{\text{glass}}$)を減少させること、第3にそれらの相乗効果により、シリコン結晶とガラスとの間に誘起される内部応力を減少させることを手段とし、ガラスとシリコン結晶間の内部歪みを減少させたシリコン基板を得ること及びシリコン基板の作成方法を確立することとする。

【0015】

上記目的を達成するために、請求項1に係わるシリコン基板では、結晶質シリコン基板の少なくとも一主面側にシリコン結晶の凹部が形成され、該凹部に埋込まれた酸化シリコンを主成分とする緻密なガラス質領域を有し、該ガラス質領

域のガラス転移温度(Tg)が純粋なシリカガラスのガラス転移温度より低くした。

【0016】

また、請求項2に係わるシリコン基板では、該ガラス質領域の膨張係数(α)が純粋なシリカガラスの膨張係数より大きくした。

【0017】

また、請求項3に係わるシリコン基板では、該ガラス質領域の膨張係数(α)の上限としてシリコン結晶の膨張係数の2倍以下とした。ガラス質領域の膨張係数(α)がシリコン結晶の膨張係数に比べあまりに大きい場合、ガラス転移温度(Tg)に於いて熱平衡に保った後、室温に降温した場合のガラスの体積減少がシリコンより大きくなり、ガラスに引張応力が作用し、ガラスにはクラックやひび割れ更には剥離等の不良が発生するためである。この2倍という値は、Tgを600℃としても、ガラスの長さ1mm当たり2 μ mガラスの収縮が大きい程度の差であることを意味する。

【0018】

また、請求項4に係わるシリコン基板では、該ガラス質領域が長周期型周期律表の1a族(Li, Na, K, Rb, Ce)、2a族(Be, Mg, Ca, Sr, Ba)、3b族(B, Al)、5b族(P)、7b族(F, Cl)の群の元素の内少なくとも一種または複数種の元素を含有することとした。

【0019】

また、請求項5に係わるシリコン基板では、該シリコン結晶の凹部は、該一主面の1方向に長く、他方向には相対的に短く形成されており、該他方向を含み該一主面に垂直な断面において、該ガラス質領域が1 μ m x 1 μ m以上の断面積を有することとした。これは、該ガラス質領域がシリコン基板の凹部表面を覆う薄膜ではなく、シリコン基板の凹部に埋め込まれた分厚く嵩張ったガラス領域を本発明が取り扱うためである。

【0020】

また、請求項6に係わるシリコン基板の形成方法では、結晶質シリコン基板の少なくとも一主面の表面にマスク層を形成する工程、該マスク層の一部を除去する工程、該結晶質シリコン基板を弗酸を含有する雰囲気中で該マスク層を介して多

孔質シリコンの領域を選択的に形成する工程、該多孔質シリコン内部のシリコン細柱を部分的にまたは全部を酸化しシリカを含有する多孔質の領域に変換する工程、前記シリカを含有する多孔質領域に不純物元素をドーピングする工程、該シリカを含有する多孔質領域を酸化・緻密化する工程を有する。

【0021】

また、請求項7に係わるシリコン基板の形成方法では、マスク層として非晶質窒化シリコン、非晶質炭化珪素、非晶質炭素、n型シリコンの群の内少なくとも一種を用いて形成される。これらのマスク材料は後述の図10に示す多孔質シリコン(PS)領域をシリコン基板中に選択的に形成するに有用である。

【0022】

また、請求項9に係わるシリコン基板の形成方法では、不純物としてドーピングされる元素が該元素と酸根との塩としての状態で前記該シリカを含有する多孔質領域に導入される。また、請求項10に係わるシリコン基板の形成方法では、塩の酸根がハロゲン元素、硝酸根、硫酸根、燐酸根、炭酸根、蓚酸根の群の内の1種を使用できる。さらに、請求項11に係わるシリコン基板の形成方法では、塩が液体に溶解された状態で該シリカを含有する多孔質領域に導入される。

【0023】

また、請求項12に係わるシリコン基板の形成方法では、不純物としてドーピングされる元素が該元素の金属有機化合物としての化合物状態で該シリカを含有する多孔質領域に導入される。硼素(B)や燐(P)の有機金属化合物を特に有効に用いることができる。アルカリ金属やアルカリ土類金属の金属有機化合物も用いることができる。

【0024】

また、請求項13に係わるシリコン基板の形成方法では、該多孔質シリコンを酸化・緻密化後、所定のプログラムにより降温する工程を有することとした。熱処理温度より急冷した場合に比べ、ガラスにクラック、亀裂、剥離等の不良発生を防ぐ有効な手段である。

【0025】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施形態を添付図面を参照しながら説明する。図1はシリコン基板1の一主面2の凹部を充填するように形成されたガラス質物質3を有するシリコン基板の斜視断面図を示す。同図(a)は本発明に基づき、シリカガラスに不純物をドーピングすることによりガラス3のガラス転移温度(T_g)を下げ、且つガラスの膨張係数をシリカガラスより大きくしシリコン基板のそれに接近するように調整することによりガラス・シリコン基板間に作用する応力を低減した場合の斜視断面図である。同図(b)は本発明実施以前の斜視断面図を示す。4は前記一主面の凹部に充填されたシリカガラスである。5は後に詳しく説明するように、シリカガラスの高い T_g と、シリコンとシリカガラス間の大きな膨張係数差に起因した歪みにより発生した凸部・隆起である。

【0026】

図2は膨張係数の温度依存性を示す。曲線10はシリコン α (Si)の、曲線11はシリカガラス α (silica)の膨張係数を、また、曲線12は両者の膨張係数の差 $\Delta\alpha$ を示す。同図には、シリカガラスのガラス転移温度 $T_g(\text{silica}) = 1177^\circ\text{C}$ とシリコンの融点温度 $T_{m.p.} = 1412^\circ\text{C}$ を併せて示している。表示した全温度域に渡り前記膨張係数の差が非常に大きいことを曲線12は示している。

【0027】

図3の曲線14は、図2の曲線12を室温からシリカガラスの $T_g = 1177^\circ\text{C}$ まで積分し累積線膨張係数差を求め、これを T_g の温度における値で規格化したものである。本発明によるシリカガラスへの不純物添加により、例として T_g が 600°C まで低下した場合を想定すると、不純物添加ガラスの膨張係数がたとえ不変であったと仮定しても、累積線膨張係数差は直線15と縦軸との交点である0.45程度まで減少する。即ち T_g 低下のない場合に比べ半減する。更に、不純物添加によりガラスの膨張係数は増大すること、換言すれば $\Delta\alpha$ が減少すること、を考慮すると、前記累積膨張係数差は直線16と縦軸との交点で示される0.1程度にまで減少する、ないしは前記累積膨張係数差を実質的にゼロとする可能性があることを示している。

【0028】

室温から T_g 間の温度範囲でシリコンとの累積膨張差を実質上ゼロとするようなガ

ラスの膨張係数を求める方法を図4に示す。同図の横軸は用いるガラスのガラス転移温度 T_g を示す。同図の曲線10にシリコンの線膨張係数の温度依存性を改めて示す。また曲線21は室温(20℃)から T_g 間のシリコンの平均線膨張係数 $\langle \alpha(\text{Si}) \rangle$ を示す。例えば T_g を600℃と仮定した場合、ガラスの平均線膨張係数は $\langle \alpha(\text{Si}) \rangle = 36.9 \times 10^{-7}$ となる。従って、 $T_g=600^\circ\text{C}$ のガラスを用いる場合、そのガラスの平均線膨張係数を前記値と同じように調整すれば、シリコンとガラスの間での累積膨張係数差を実質上ゼロとすることが可能となる。このようにして求めたガラスの T_g とそのガラスの平均線膨張係数を曲線21に示す。即ち、曲線21は室温から T_g 間の温度範囲でシリコンとガラス間の累積膨張差を実質上ゼロとするようなガラスの平均線膨張係数を示す。

【0029】

図5はシリカガラスにアルカリ金属酸化物(Na_2O 、 K_2O)をドーピングした場合のアルカリ金属酸化物の組成とガラス転移温度 T_g 、及び多孔質シリカに Na_2O をドーピングした場合の熱収縮し緻密化する温度 T_s との関係を示す。 Na や K 等の1a族アルカリ金属元素の酸化物が僅かにドーピングされると T_s 及び T_g が大きく減少する結果を示している。即ち1177℃の T_g を有するシリカガラスに、わずか0.1重量%の Na_2O がドーピングされるとガラスの T_g は700℃程度にまで大きく減少する。また、1重量%では600℃近くまで減少する。 K_2O の場合もほぼ同様である。図5では Na と K を例示しているが、 Li 、 Na 、 K 、 Cs 、 Rb 等のアルカリ金属全般につき同様に少量のドーピングにより大きく T_g を低下させる効果を有する。同様にアルカリ土類金属をドーピングした場合にも T_g を大きく減少させることができる。

【0030】

図6は、シリカに例示組成のアルカリ金属をドーピングしたガラスの温度と粘度の関係を示す。5mol%以上もドーピングされた場合、低温でも大きく粘度が低下することを示している。ちなみに、 T_g は粘度が 10^{13} ポアズとなる温度で定義されている。

【0031】

図7は、シリカに Na_2O 、 OH 、 GeO_2 、 Al_2O_3 がそれぞれ添加された場合の1200℃一定温度における濃度と粘度の関係を示す。 Na_2O 添加の場合には非常に低濃度でも

粘度を大きく低減していることを改めて示している。

【0032】

図8は、シリカ中のアルカリ組成(Mol%)と線膨張係数の関係を示す。図から明らかのように、アルカリ金属種により線膨張係数対組成の傾斜は異なるが、アルカリ組成と線膨張係数とはほぼ線形の関係を示し、アルカリ組成ゼロへの外挿点はいずれもシリカの膨張係数 5.5×10^{-7} に一致する。図4, 図5と本図を対比して考察すると、Na₂OとK₂Oでは僅かの差があるが、アルカリ組成が5%程度でTgが600℃程度に低下し、且つ線膨張係数はシリコンのそれとほぼ同等となることが解る。このような組成ではドーピングしたガラスのTgが低下し、且つ膨張係数がシリコンのそれとほぼ等しい条件を達成でき、シリコンの凹部に充填されたガラスと基板シリコンとの間の応力、および歪みを大幅に低減可能となる。

【0033】

図9はシリカにドーピングされたアルカリ濃度とガラスの屈折率の関係を示す。屈折率もアルカリ濃度に比例した線形の関係を示している。K₂Oを5mol%ドーピングしたガラスの場合 $n=1.469$ を示し、シリカそれに比べ Δn は0.7%増加している。

【0034】

同様に、NWM物質であるMgO, CaO, SrO, BaO等の2a族のアルカリ土類酸化物等を、SiO₂を主成分とするシリカガラスに比較的少量添加するとシリカガラスの性質が大きく変化することも知られている。特に、ガラス転移温度(Tg)が低下し、熱膨張係数(α)が増加することが知られている。これら2a族のアルカリ土類酸化物等を添加することも本発明にとり有用である。

【0035】

更に、前述の従来の技術で述べたように、シリカガラスに硼酸(B₂O₃)やリン酸(P₂O₅)を添加した多成分系の硼リン珪酸ガラスは通常シリカガラスより低温で溶解し、大きな熱膨張係数を持つ。従って、ガラスとシリコン間の膨張係数を一致させ易く、本発明の低歪み化または歪みフリー化の可能性がある。また、前記硼リン珪酸ガラスに更にフッ素をドーピングすると溶解温度がより低下する。これらの多成分系ガラスも本発明に有用である。硼素(B)やリン(P)のドーピングには、従来のハロゲン化合物を利用する方法に加え、これら金属の有機化合物を用いることもできる。

硼素の有機化合物は例えば、一般式 $B(OC_nH_{2n+1})_3$ 等の化合物が知られている。また燐の有機化合物は例えば、 $PO(OC_nH_{2n+1})_3$ 等が知られている。これらは何れも常温で液体であり、比較的高い蒸気圧を有する。従って、例えばシリカを含有する多孔質物質を形成したシリコン基板を真空中に保持し、これら金属有機化合物の蒸気を前記多孔性物質中に導入することができる。

【0036】

【実施例】

次に、網目修飾酸化物(NWM)である Li_2O , Na_2O , K_2O , Rb_2O , Cs_2O 等の1a族のアルカリ金属酸化物、および MgO , CaO , SrO , BaO 等の2a族のアルカリ土類酸化物等を本発明に用いる場合に付き、実施例を用いて詳しく説明する。これらのアルカリ又はアルカリ土類金属は、各種の酸と反応し塩を形成する。ここに酸の代表的なものとして、フッ素・塩素・臭素・沃素等のハロゲン族元素の水素化物、硝酸、硫酸、燐酸、硼酸、炭酸、蔞酸等がある。前記金族とこれらの酸の塩は各種の溶媒に溶けることが知られている。特に溶媒に水を用いる場合を説明する。これらの塩は何れも水に良く溶解する。特に硝酸塩、硫酸塩の水溶液は多孔質シリコン(PS)や多孔質シリカを溶解しないため、本発明の実施には特に好適な塩である。

【0037】

本実施例の工程断面図を図10に示す。シリコン基板1の一主面上にマスク層50を形成し、フォトリソグラフィにより幅 w で紙面の垂直方向には長いマスク層の開口51を形成する。次に、このシリコン基板を弗酸溶液中での陽極酸化により多孔質シリコン(PS)領域52を形成する。この際PSの多孔度としては、このPSに前述のアルカリ金属やアルカリ土類金属を所望量ドーピングし、これを酸化・緻密化後のガラスの体積がPS領域を過不足無く占有できるよう、予め多孔度を調整することが望ましい。次に予備酸化工程として、このPSを $300^{\circ}C$ 以上 $900^{\circ}C$ 以下の温度で酸化し、PS部のシリコンが適宜酸化された領域53を形成する。ここに $300^{\circ}C$ は、PS内部のシリコン細柱の表面にモノレヤーの SiO_2 が形成される温度であり、 $900^{\circ}C$ はPS領域内部のシリコン細柱がほぼ完全に酸化されPSが多孔質シリカに変換される温度である。このように予備酸化工程の温度により、PS部の

酸化度合いを調整できる。

【0038】

次に、このシリコン基板を前記塩の一種である硝酸ナトリウム NaNO_3 を所定濃度溶解した水溶液に所定時間浸漬し溶解する金属イオンをシリカを含有する多孔質領域の細孔中に浸透させ、前記金族イオンが浸透した多孔性の領域54を形成する。

【0039】

次に、このシリコン基板を例えば 900°C で熱処理を行う。図5に示すように Na_2O を1.0重量%含有するシリカガラスはこの温度で熱収縮し緻密化する。その後、所定のプログラムに従い降温し、ガラス転移温度 T_g で所定時間保持した後、更に降温して基板を取り出す。熱処理後の断面形状を図10(e)に示す。不純物がドーパされたガラス55とシリコン基板との境界部での隆起は図1(b)に比べ大きく減少し、表面はほぼ平坦であった。

【0040】

上記実施例では、図5に示すガラス転移温度 T_g を低下する効果は顕著であるが、図8より読みとれるように Na_2O 濃度が1 Mol%程度では、熱膨張係数増大効果は必ずしも顕著ではない。しかし、図3に示す、 T_g 低下効果・ $\Delta\alpha$ 増大効果の両者共に有効に作用した。その結果本実施例の処理を行った基板表面は、図1(b)に示す隆起部5が大きく減少した。この隆起部5が減少したことは、ガラス4とシリコン基板1との界面近傍に局所的に作用する応力を大きく減少させた結果である。

【0041】

上記実施例では、シリカに対し不純物のドーパ量を1%程度の低濃度のものを用いた。このような濃度では、図8に示すように不純物添加の膨張係数への効果は顕著なものではない。しかし、図8が示すようにシリコンの平均線膨張係数 $\alpha(\text{Si})$ 程度にまで不純物をドーパするには対応する不純物の濃度を調整すればよい。また、ガラスの線膨張係数としては前記 $\alpha(\text{Si})$ と同程度かより小さい場合には、ガラスはシリコンから圧縮応力を受け、ガラスにクラックや亀裂、剥離等の不良が発生しにくく、特に望ましい条件である。しかし、ガラスの平均線膨張係数

としては前記 α (Si) の 2 倍以内であれば、本発明の目的に適応できるものである。

【0042】

【比較実施例】

本発明実施前の状況を比較実施例として図 11 に示す。図 11 (a) は Si 基板 1 の内部に多孔質シリコン (PS) 領域 52 を選択的に形成した状態を示す。図 10 (b) の状態に対応する。シリコン基板表面に沿った PS 領域の幅 W_{ps} とマスクの開口幅 w との関係は、 $W_{ps} = 2r + w$ という単純で簡単な線形式で示される。本実施例の場合 $r = 20 \mu m$ とした。更に、PS を酸化・緻密化後のシリカガラスが過不足無く PS 領域が占めていた体積を占有するように、PS の多孔度を予め弗酸濃度と電流密度を調整して陽極酸化した。

【0043】

この基板を予備酸化の後、湿った酸素気流中 $1200^{\circ}C$ で酸化・緻密化し、PS 部 52 をシリカガラス 4 に変換した。この状態の断面図を図 11 (b) に模式的に示す。前記のように、PS 部の多孔度を調整したにもかかわらず、シリカガラス・シリコン基板界面近傍では隆起 5 が観察された。また、図 11 (b) のシリカガラス領域の幅 W_{glass} のマスク開口幅 w 依存性を観察した。図 11 (c) に示すように簡単な線形関係 $W_{glass} = 2r' + w$ が認められた。他方、PS 領域作成後の W_{ps} を図 11 (c) の鎖線にて示す。 W_{ps} と W_{glass} の間には明らかな差が認められ、 W_{glass} が常に W_{ps} より大きい。

【0044】

これはシリカガラスのガラス転移温度 T_g が $1177^{\circ}C$ と高温であり、酸化・緻密化処理温度にて熱平衡となったシリコン基板を室温まで冷却する過程でのシリコンとシリカガラスの大きな熱膨張係数差に起因する体積変動差が原因である。熱処理後の降温において、シリコンが大きく収縮するのに対し、シリカガラスの収縮は小さい。これが、 W_{glass} と W_{ps} との間の差、即ち、 W_{glass} が常に W_{ps} より大きくなった原因である。即ち、図 2 に示すように大きな $\Delta \alpha$ がこの隆起 5 の原因であり、前記 W_{glass} と W_{ps} の開口幅 w 依存性が異なる原因でもある。

【0045】

前記実施例に比べ本発明では、シリカを主成分とするガラスに不純物をドーピングすることにより、ガラスのガラス化温度 T_g を下げ、且つガラスの熱膨張係数を増大させて熱膨張係数差も減少させた。本発明の基本思想であるこの関係を図3に示す。

【0046】

【発明の効果】

以上のように、請求項1ないし5に係わるシリコン基板では、シリコン基板の凹部に形成したシリカ主成分とするガラスに網目修飾酸化物(NWM)や網目形成酸化物(NWF)となる金属元素の酸化物を適宜ドーピングすることにより、ガラスのガラス転移温度 T_g を下げ、同時にガラスの膨張係数をシリカガラスのそれより大きくすることにより、シリコン基板とガラスとの界面近傍に加わるストレスを減少させた。

【0047】

また、請求項6ないし13に係わるシリコン基板の製造方法では、シリコン基板の凹部に形成したシリカを含有する多孔性物質中に網目修飾酸化物(NWM)や網目形成酸化物(NWF)となる金属元素を塩や金属有機化合物等の形でドーピングする新しい製作方法により、従来困難であったシリカを主成分とし低濃度(数%以下)のNWFをドーピングしたガラスを再現性良く製作する方法が提供される。また、NWFを必要量ドーピングしたガラスの製法も提供される。金属元素の塩を用いる場合は、水等の溶媒に溶解した簡単な方法であり、有機金属化合物を用いる場合もそれら化合物の蒸気圧を利用した簡単な方法で、それぞれシリカを含有する多孔性物質にドーピングされる。

【0048】

以上により、第1に T_g 低下によりシリカ・シリコン間の累積線膨張差を低下できる。第2にシリカの膨張係数が増大することによりシリカ・シリコン間の $\Delta\alpha$ を低減できる。第3に前記両者の相乗効果により内部歪みを低減できる。第4に、図1に示すごとく基板表面を平坦化し、不要な隆起5を減少させ得る。第5に基板全体の曲がりを更に減少させ得る。第6に、シリコン基板とその凹部に埋め込まれたガラスとの複合材料系の内部歪み低減効果により、この複合材料系を用い

た各種デバイスへの内部歪み起因の不都合発生を防止でき、更に信頼性向上も期待される。例えば、埋め込まれたガラスを光導波路に用いた場合、ストレスは導波路を伝搬する光の偏波保存性を劣化させるが、本発明によりこのストレスを低減し、偏波保存性の劣化を防止することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 シリコン基板中に選択的に形成した P S を酸化・緻密化後の斜視断面図：(a) は本発明実施後、(b) は本発明実施以前

【図 2】 シリコン結晶と熔融シリカガラスの線膨張係数の温度依存性を示す図

【図 3】 シリコン中埋込ガラスの Tg 低下、およびガラスの膨張係数の増大による $\Delta \alpha$ の減少にともなう累積線膨張差歪みの緩和を示す図

【図 4】 シリコンと埋込ガラス間の累積線膨張差歪みをゼロとするガラスの平均線膨張係数を示す図

【図 5】 シリカ中のアルカリ組成とガラス転移温度 (Tg)、熱収縮温度 (Ts) との関係を示す図

【図 6】 シリカ中のアルカリ組成を変化した場合の温度とガラスの粘度との関係を示す図

【図 7】 シリカ中の各種不純物濃度と、1200℃における粘度との関係を示す図

【図 8】 シリカ中のアルカリ組成と線膨張係数の関係を示す図

【図 9】 シリカ中のアルカリ組成と屈折率の関係を示す図

【図 10】 本発明の第 1 の実施例を説明するための図

【図 11】 本発明実施前の比較実施例を示す図

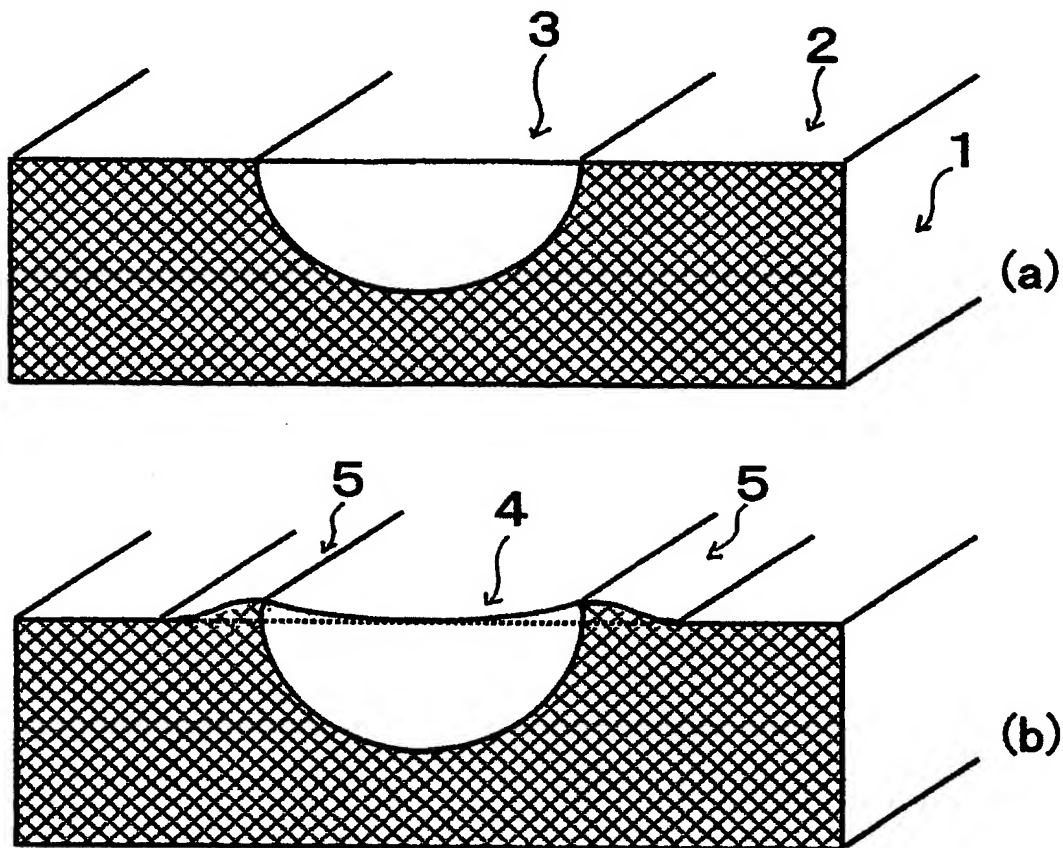
【符号の説明】

1：シリコン基板、2：シリコン基板の一主面、3：本発明により不純物をドーブしたガラス領域、4：本発明実施以前の緻密なシリカガラス領域、5：シリカガラス・シリコン基板界面近傍での隆起、10：シリコン結晶の線膨張係数の温度依存性、11、シリカガラスの線膨張係数の温度依存性、12：シリコン結晶とシリカガラスの線膨張係数差、14：シリコンとシリカガラスの累積線膨張差、21：シリコンとの線膨張係数差を実質ゼロとするガラスの平均線膨張係数、24：Na₂O をドーブしたガラスのガラス転移温度 Tg と組成の関係、25：Na₂O を

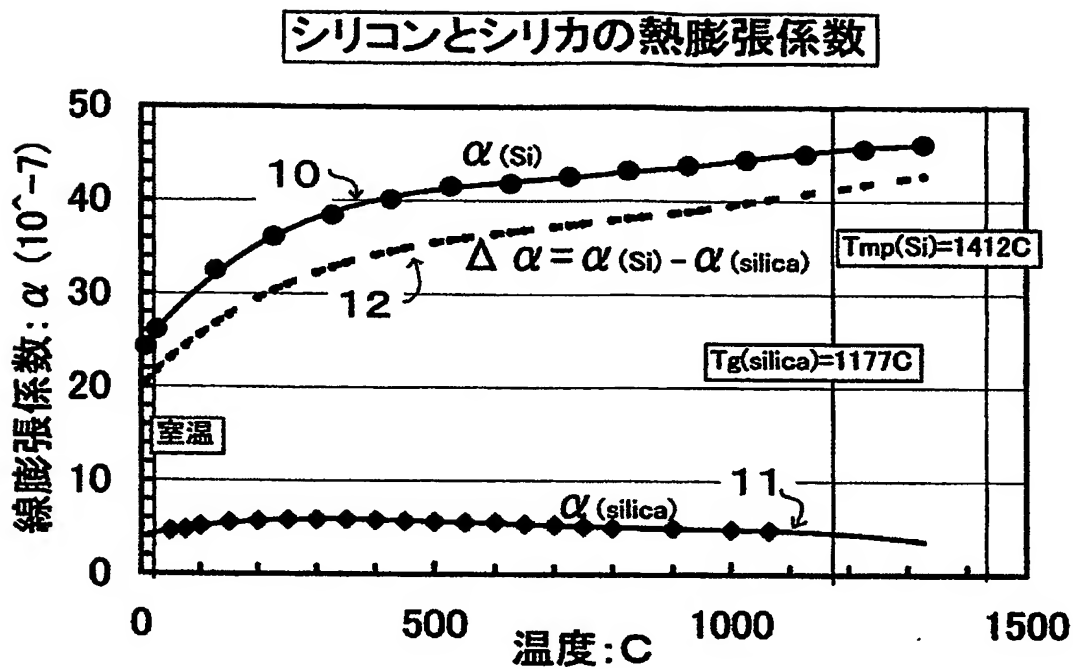
ドープした多孔質ガラスの熱収縮温度 T_s と組成の関係、26：K20をドープしたガラスのガラス転移温度 T_g と組成の関係、50：マスク層、51：マスク層に形成した開口、52：多孔質シリコン領域、53：シリカを含有する多孔質領域、54：不純物をドープした多孔質領域、55：緻密化後のガラス領域

【書類名】 図面

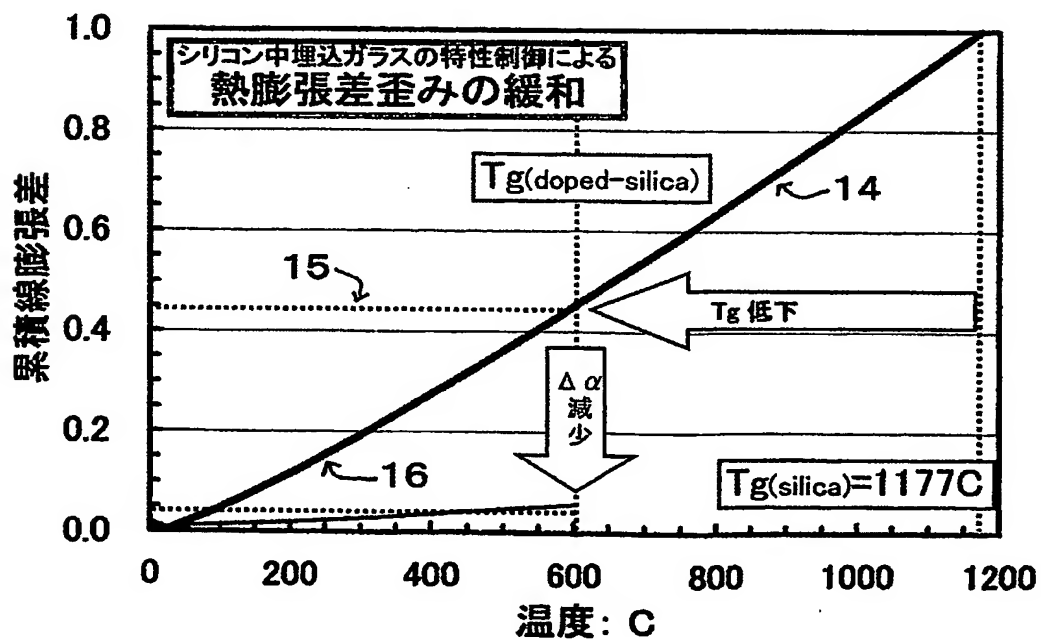
【図 1】



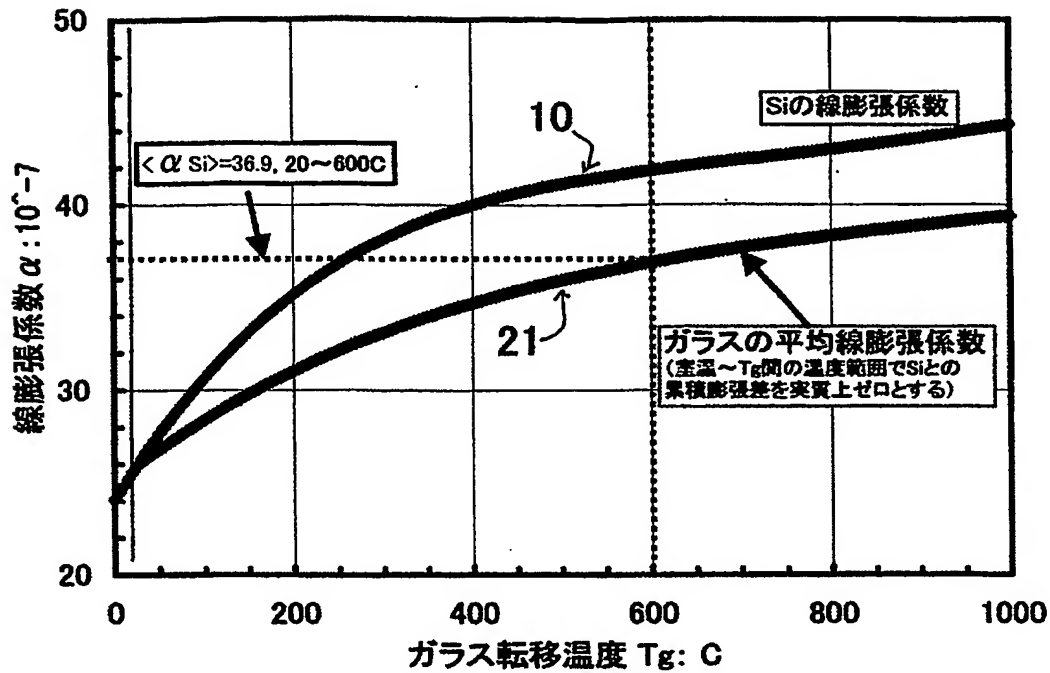
【図 2】



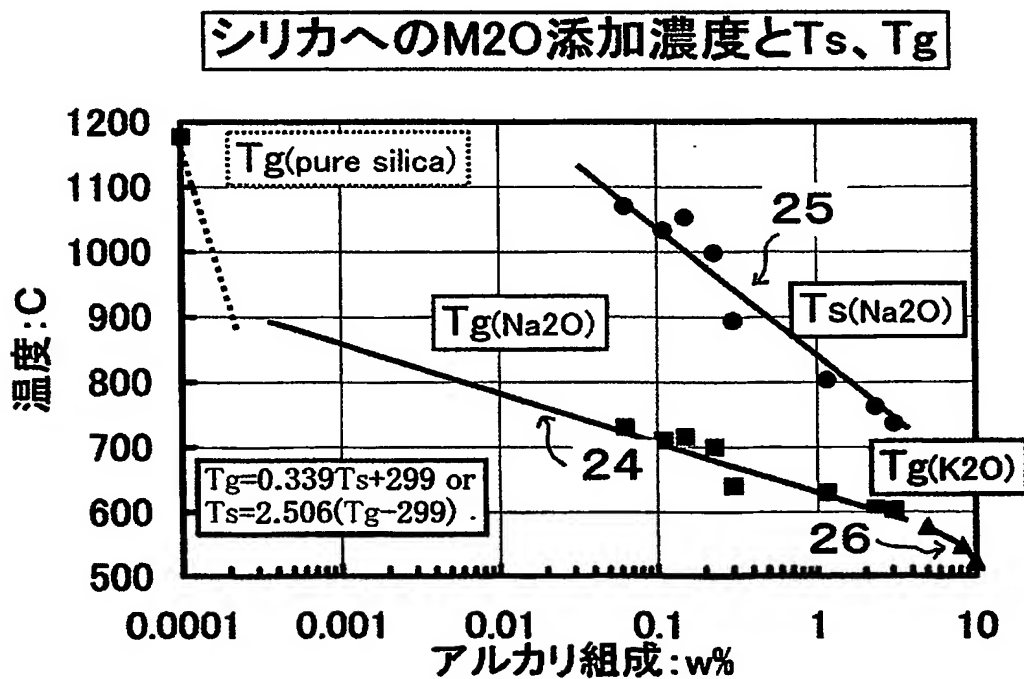
【図 3】



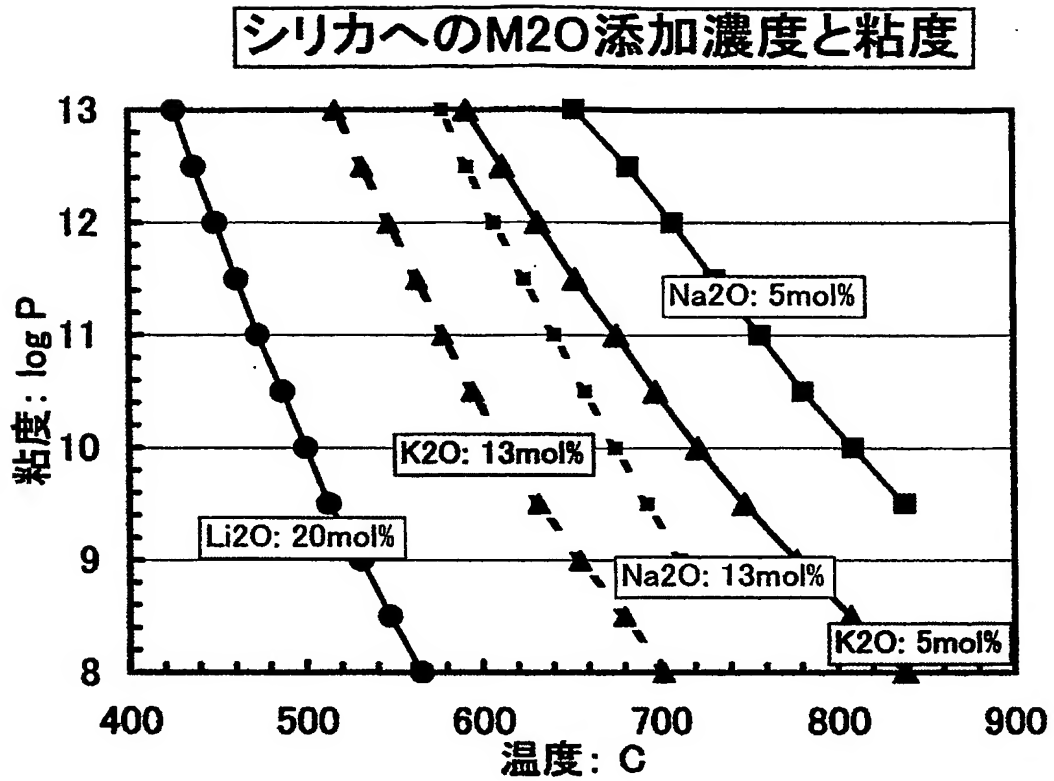
【図4】



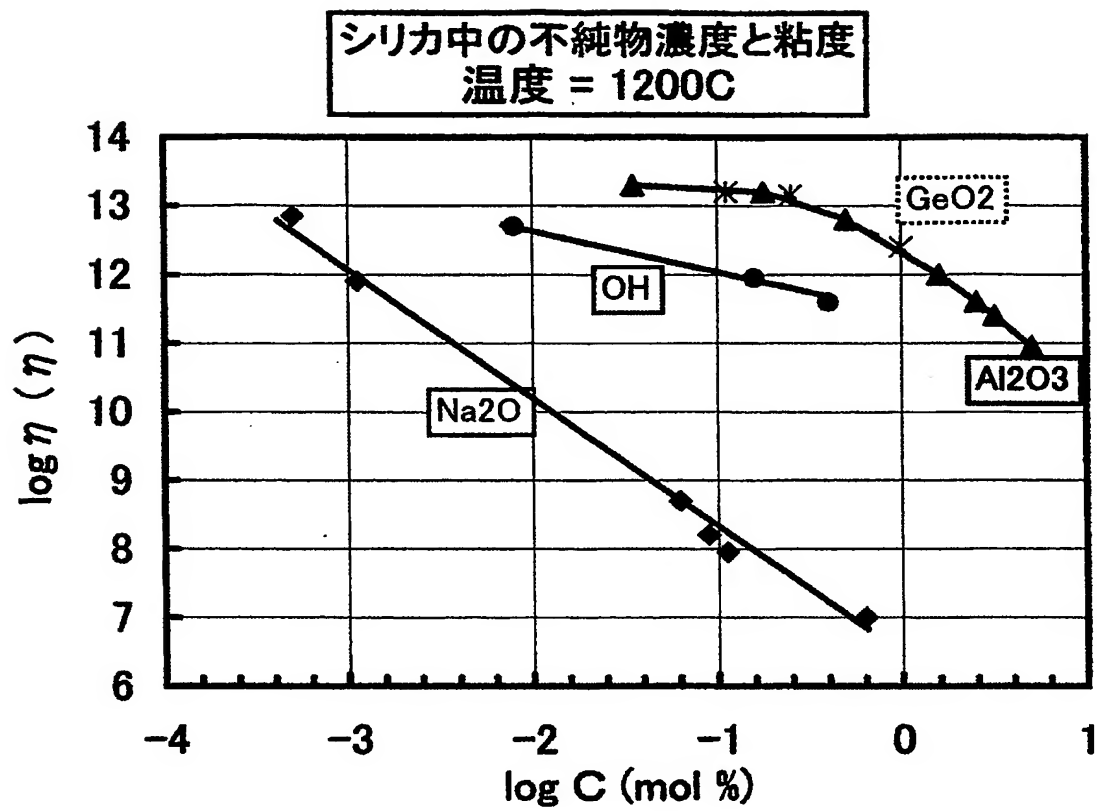
【図5】



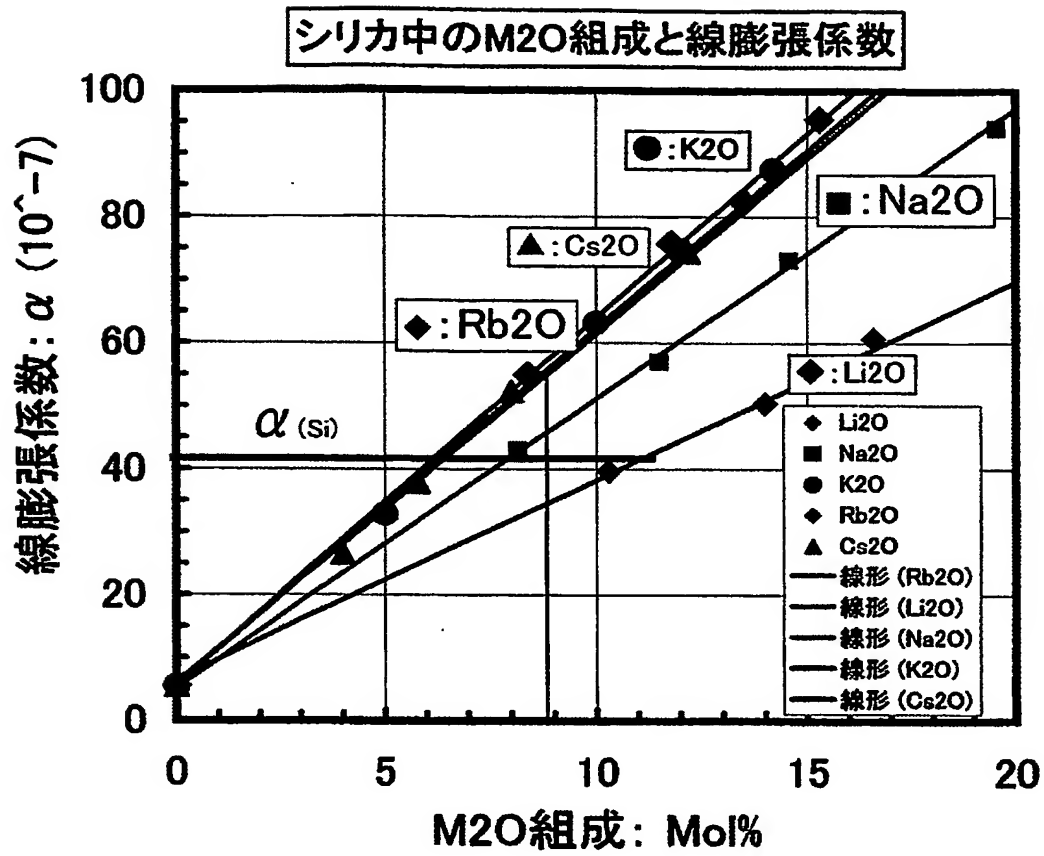
【図 6】



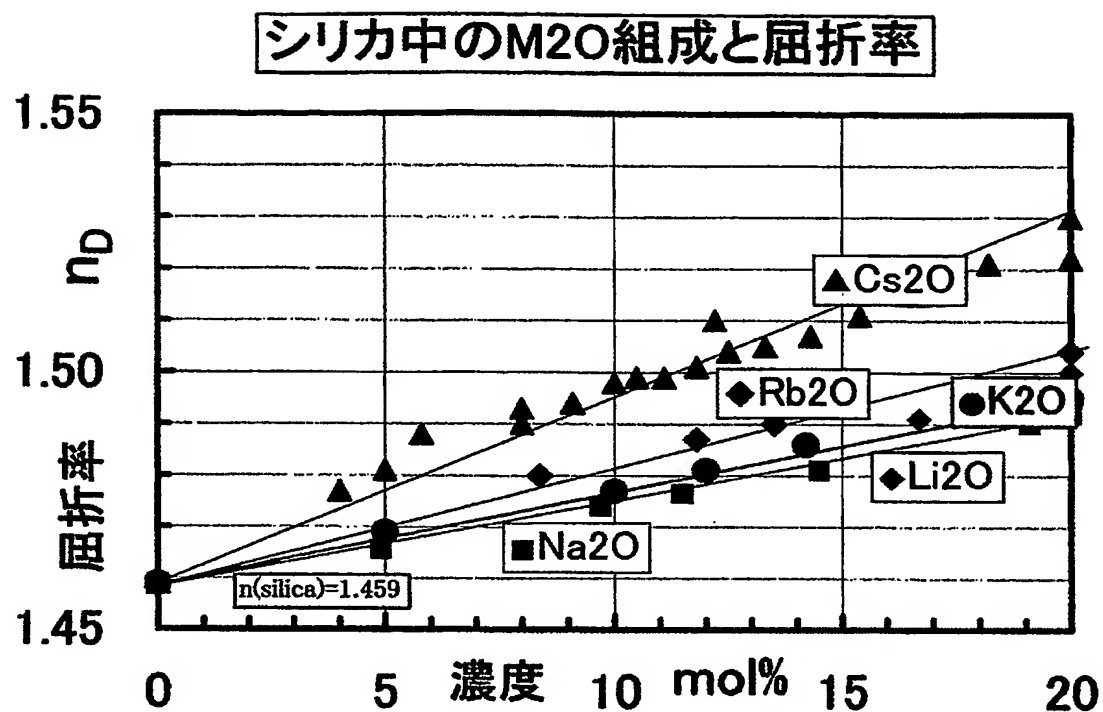
【図 7】



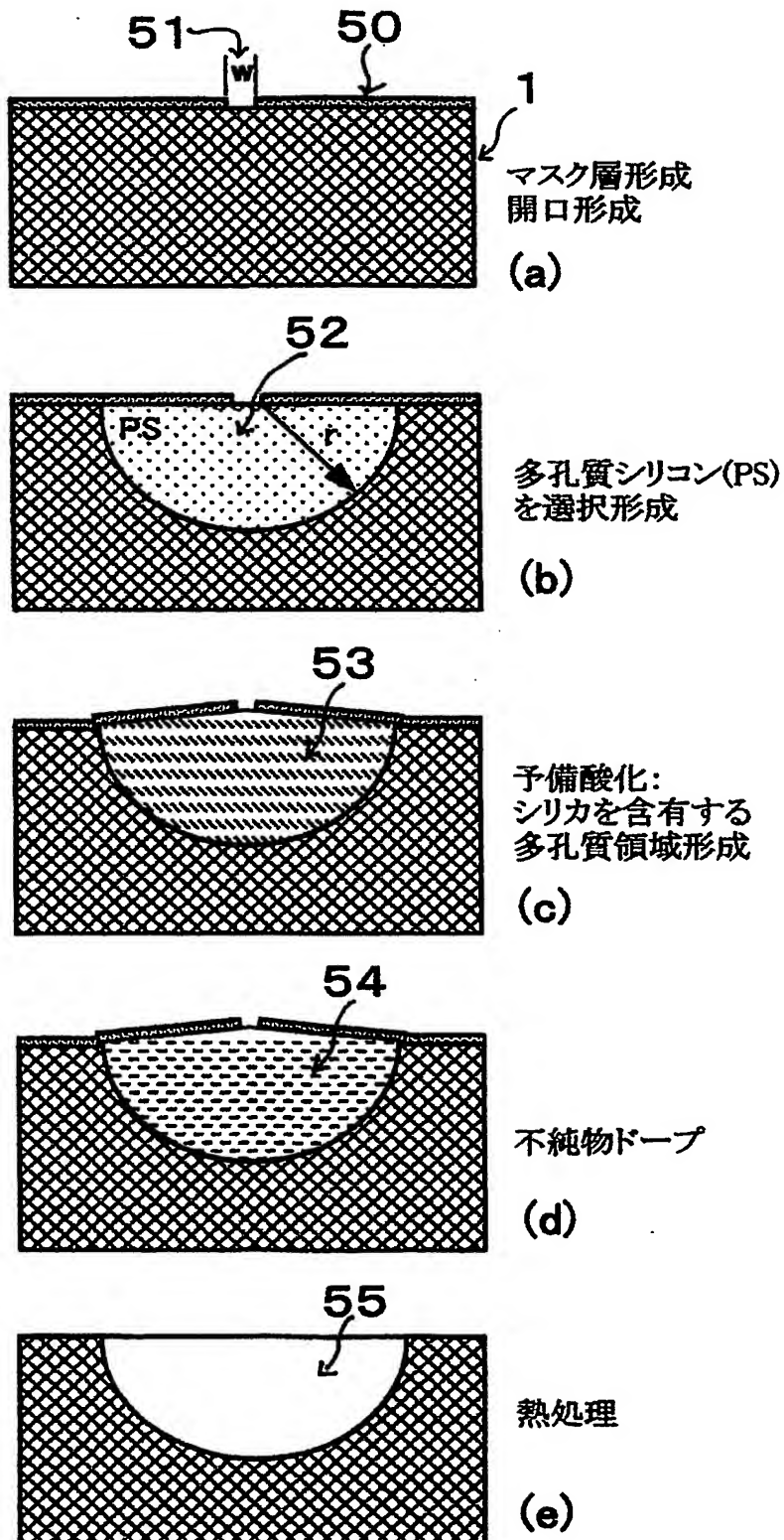
【図 8】



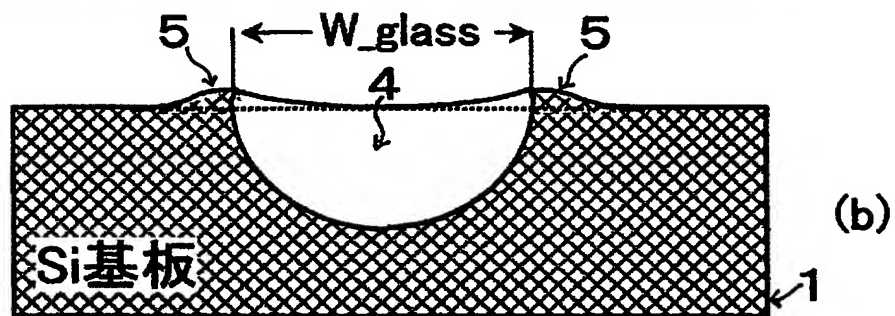
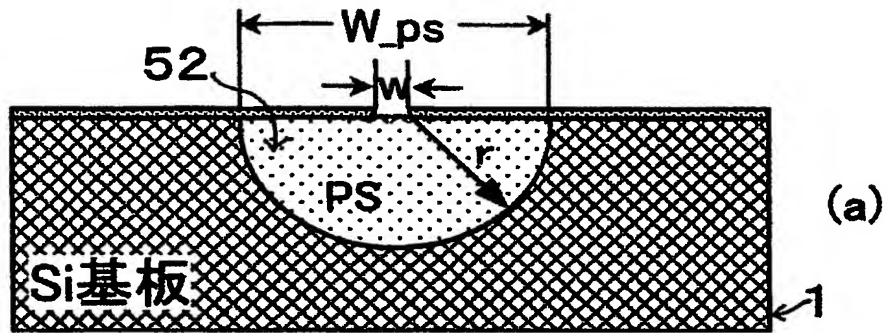
【図 9】



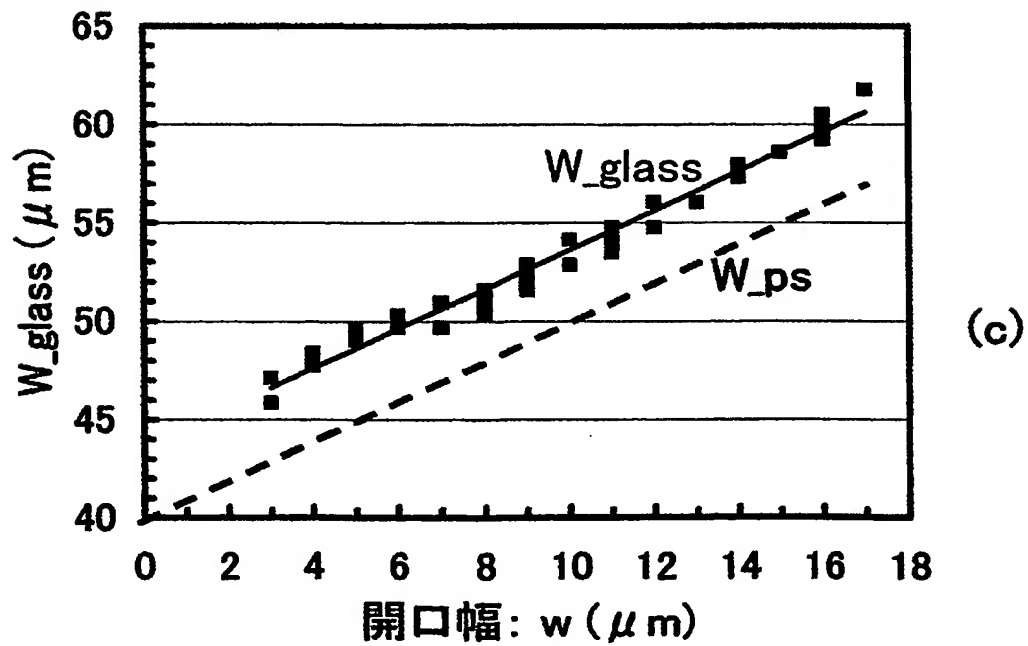
【図10】



【図11】



ガラス幅(W_{glass})の開口幅(w)依存性



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 シリコン結晶中に埋め込み構造で作成されている緻密なシリカガラスの領域を有するシリコン基板には、シリコンとシリカガラス間の大きな熱膨張係数差によるストレスがシリコン・シリカの双方に加わり、この構造を用いたシリコン基板デバイスに好ましくない影響を及ぼしていた。

【解決手段】 シリコン結晶中に埋め込み構造で作成されているシリカガラスに不純物元素を含有させることにより、ガラス転移温度(T_g)を低下させ、且つガラスの熱膨張係数(α)を増加させ、ガラスの熱特性をシリコンのそれに近づける。こうして、 T_g から室温までのシリコンとガラス間の累積熱膨張係数差を減少させることにより、シリコン・ガラス間に加わるストレスを減少させる。

【選択図】 図3

特願 2003-093209

出願人履歴情報

識別番号

[302050787]

1. 変更年月日

2002年 8月23日

[変更理由]

新規登録

住 所

京都府相楽郡精華町光台七丁目6番地2

氏 名

永田 清一